

Química Inorgânica Avançada (IQU-708)

Química de Coordenação – Aula 3



Roberto B. Faria

faria@iq.ufrj.br

www.iq.ufrj.br/~faria



Departamento de Química Inorgânica

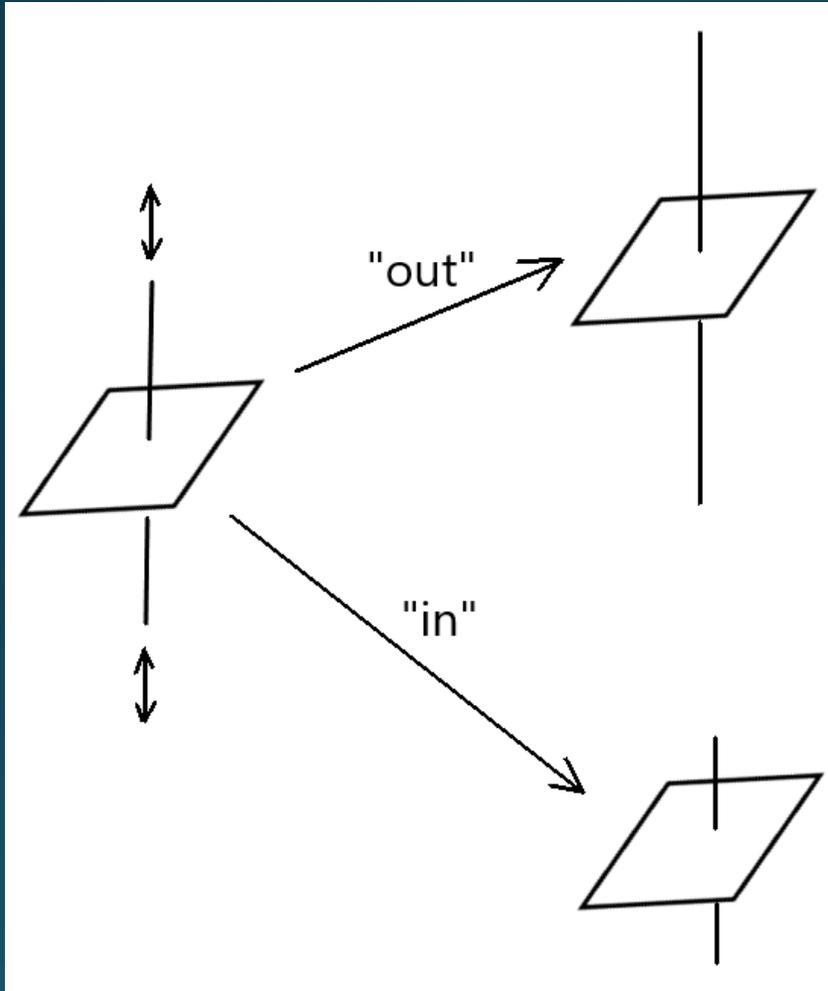
21/02/2024

Efeito Jahn-Teller

Para uma molécula em um estado eletrônico degenerado, sempre ocorrerá distorção da geometria molecular para uma simetria menor, removendo assim a degeneração e levando a uma redução da energia do sistema.

Efeito Jahn-Teller

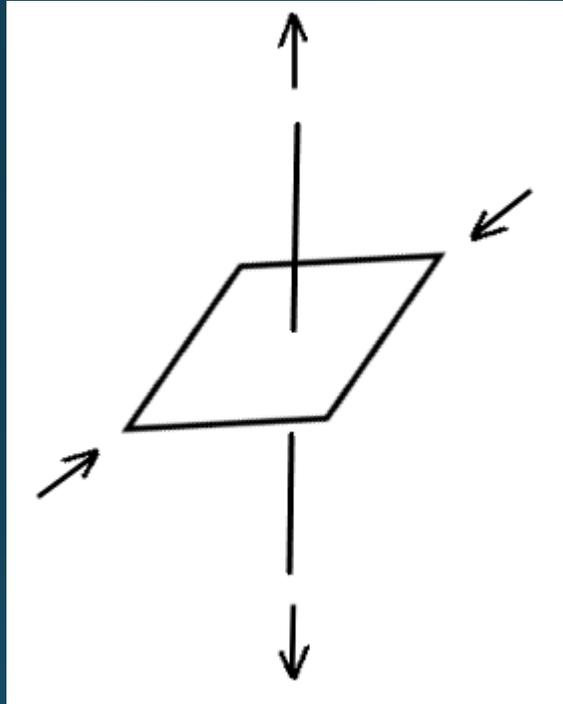
Distorções da geometria octaédrica



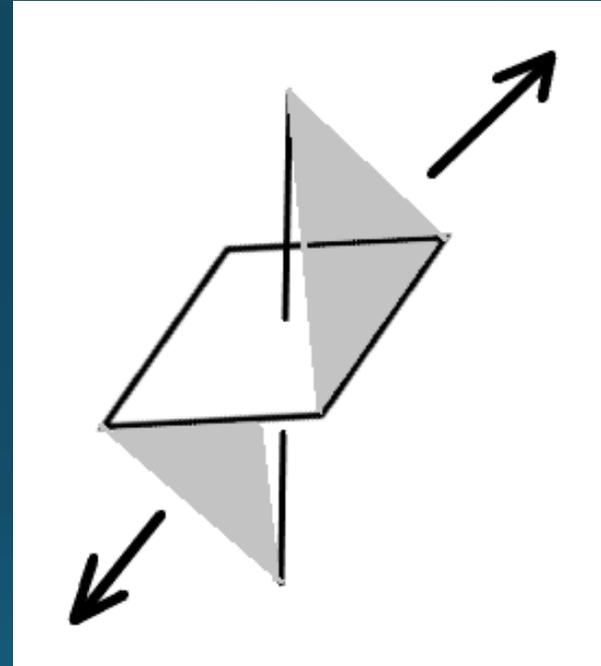
Deformação tetragonal

Efeito Jahn-Teller

Distorções da geometria octaédrica



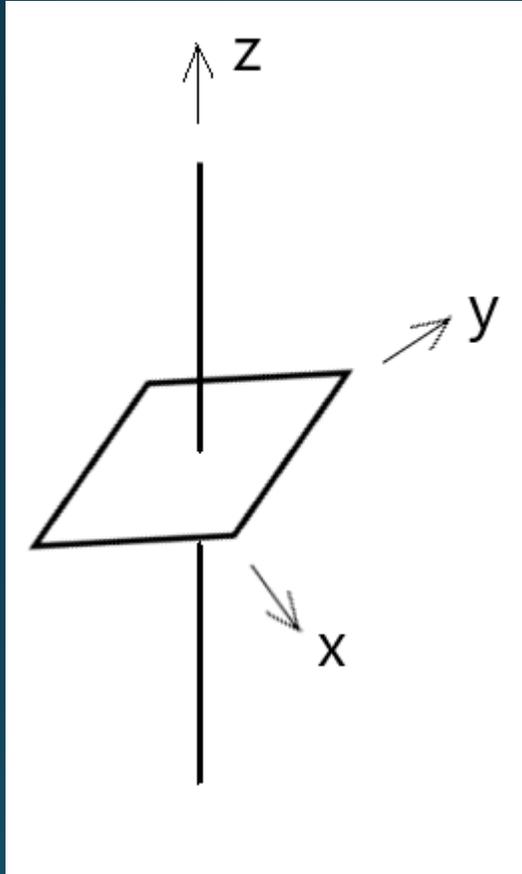
Resulta na geometria rômbrica



Resulta na geometria trigonal

Efeito Jahn-Teller

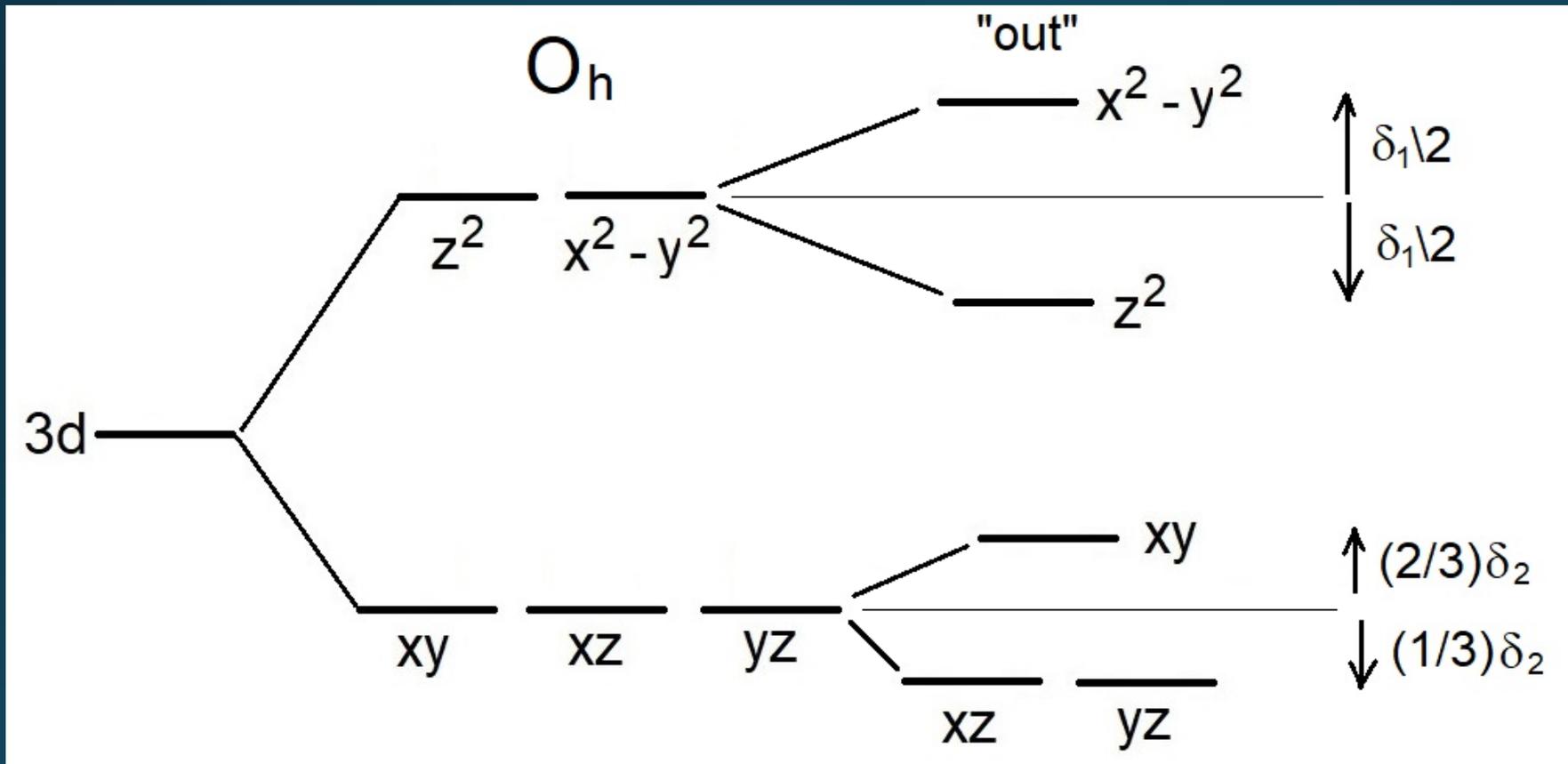
Distorções da geometria octaédrica



A deformação tetragonal "out", diminui a repulsão dos ligantes no eixo z, sobre os orbitais $d(z^2)$, $d(xz)$ e $d(yz)$.

Efeito Jahn-Teller

Distorções da geometria octaédrica

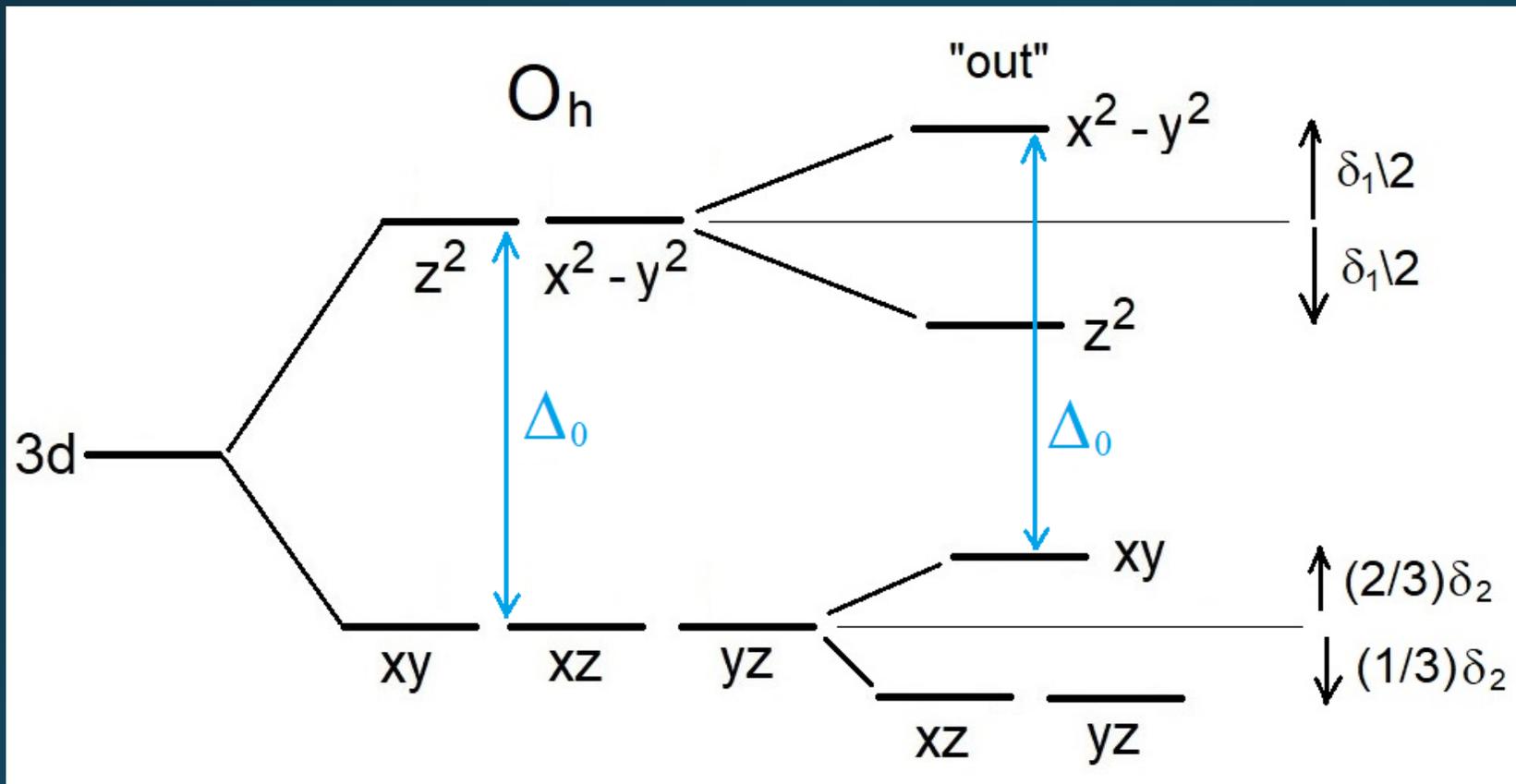


$$\delta_2 \ll \delta_1$$

A deformação tetragonal "out", diminui a repulsão dos ligantes no eixo z, sobre os orbitais $d(z^2)$, $d(xz)$ e $d(yz)$.

Efeito Jahn-Teller

Distorções da geometria octaédrica

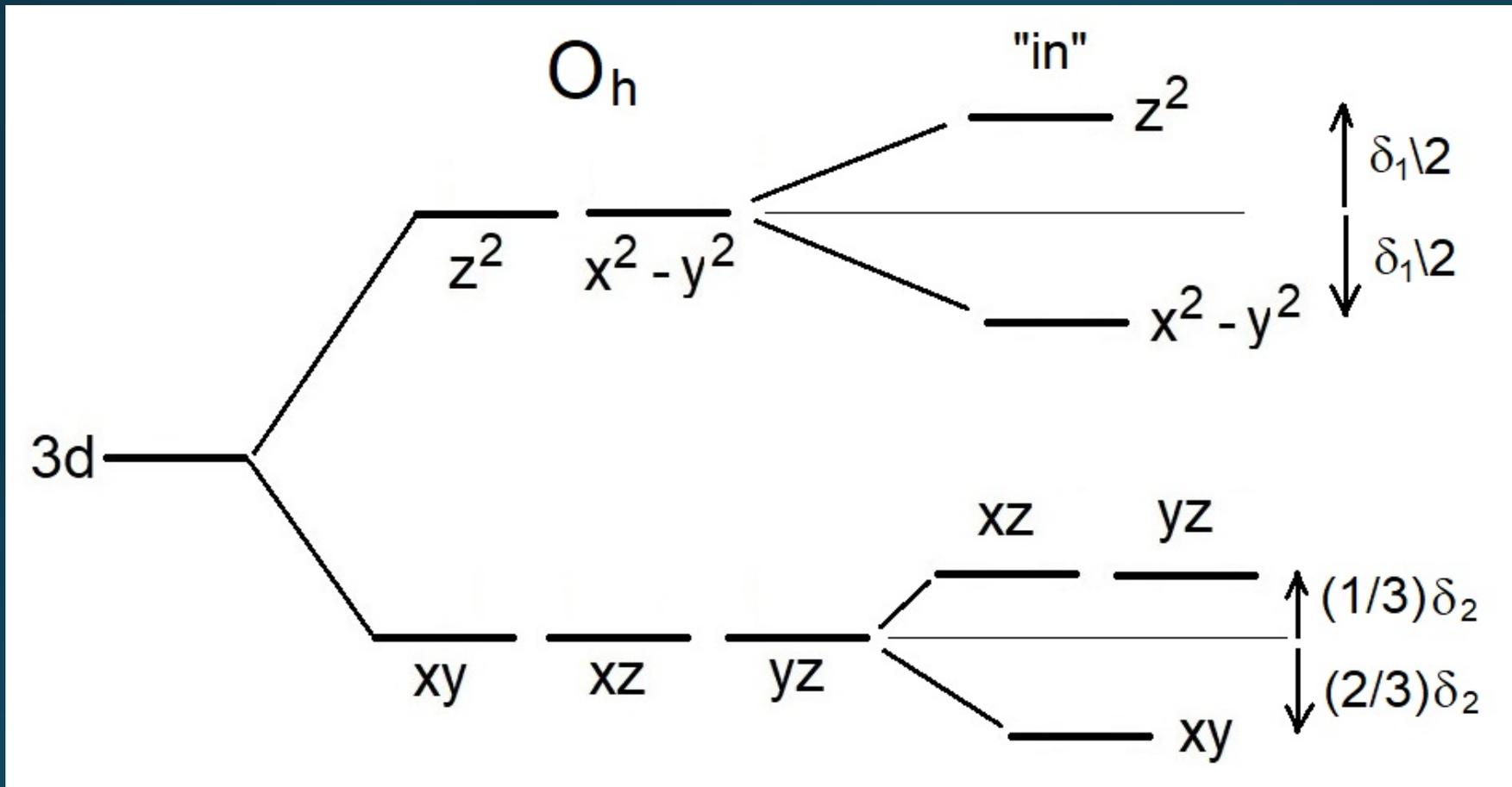


$$\delta_2 \ll \delta_1$$

Os orbitais que não têm a componente z , $d(xy)$ e $d(x^2 - y^2)$, se movimentam por igual, mantendo a distância Δ_0 .

Efeito Jahn-Teller

Distorções da geometria octaédrica

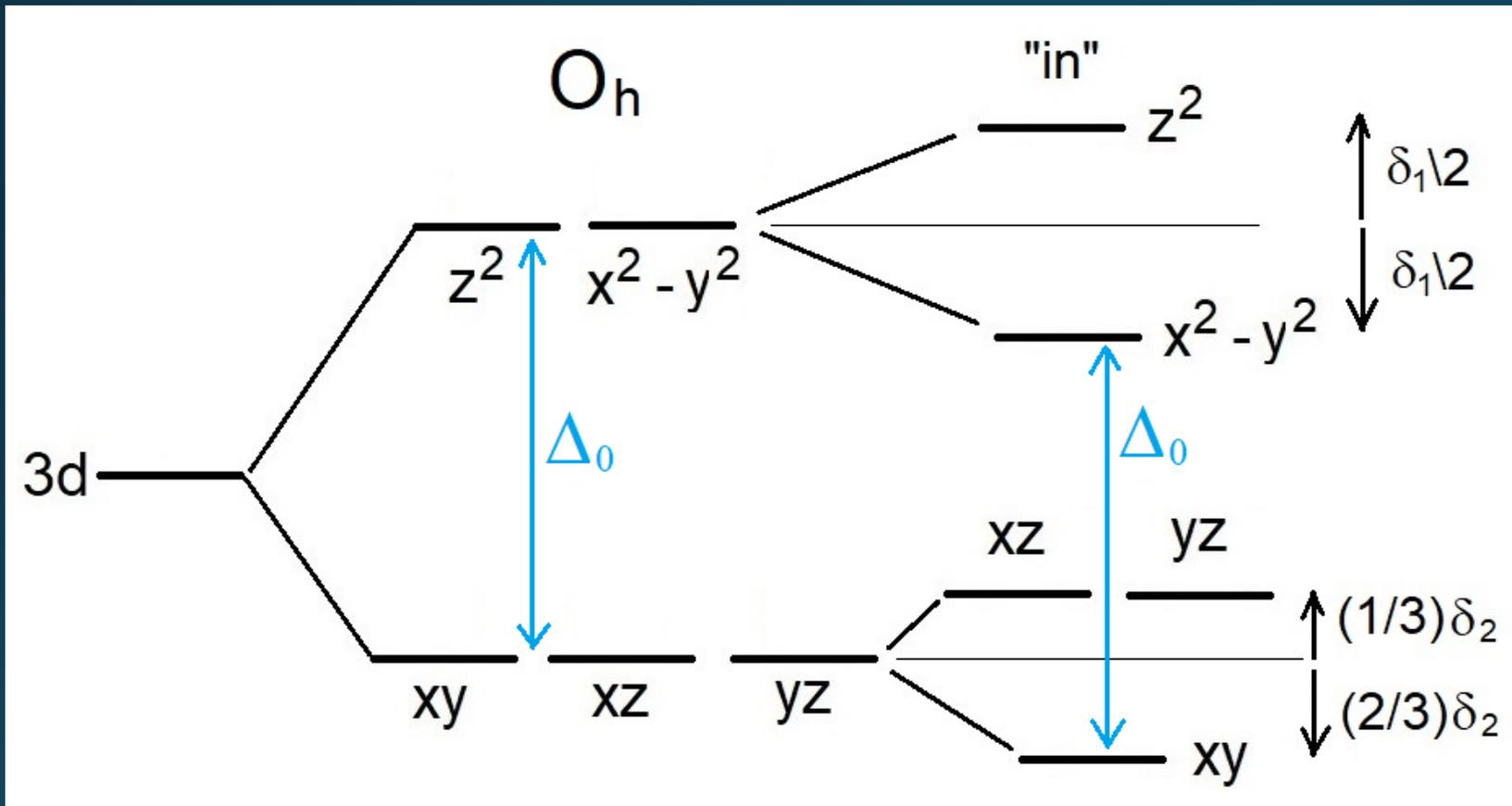


$$\delta_2 \ll \delta_1$$

A deformação tetragonal "in", aumenta a repulsão dos ligantes no eixo z, sobre os orbitais $d(z^2)$, $d(xz)$ e $d(yz)$.

Efeito Jahn-Teller

Distorções da geometria octaédrica

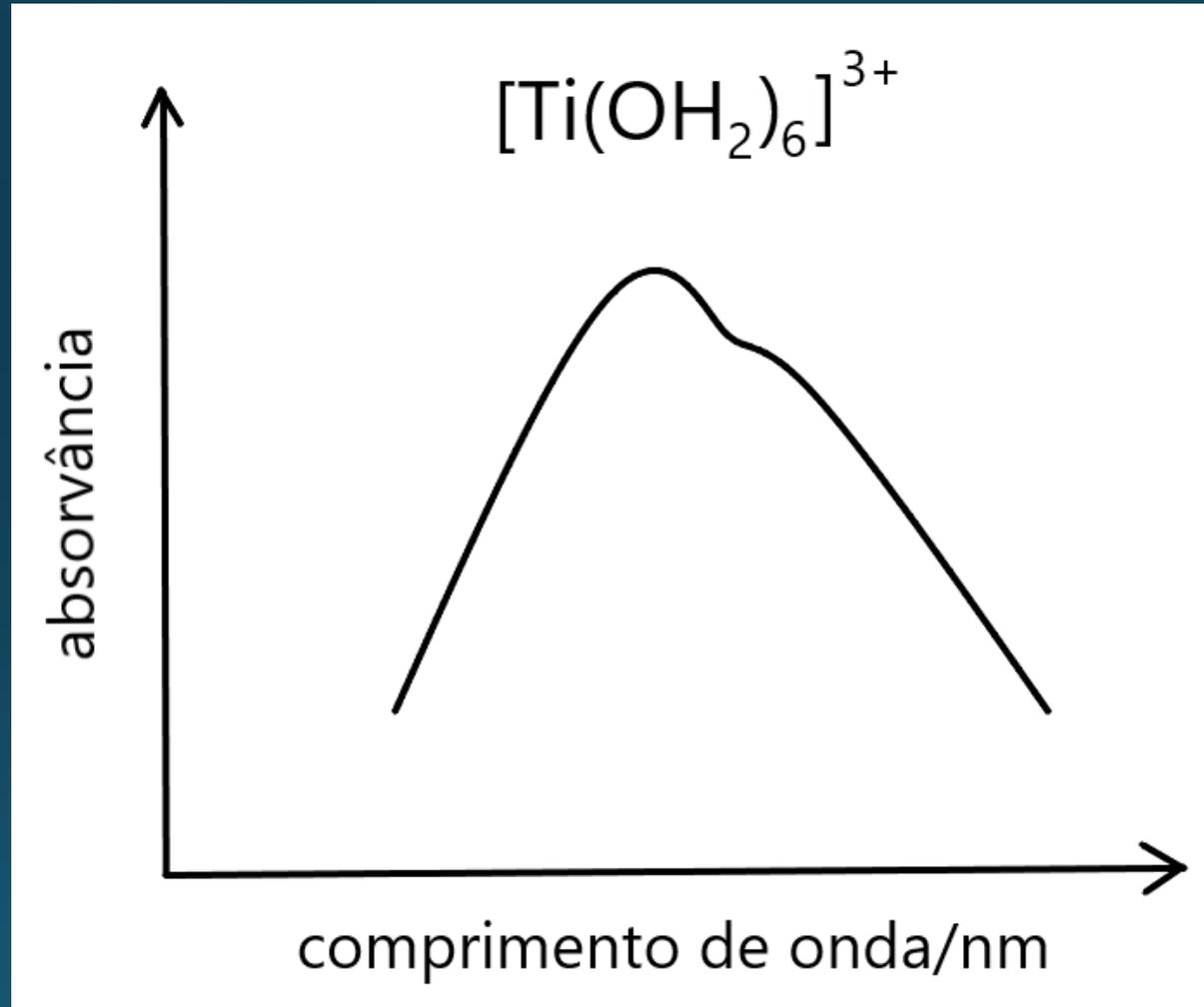


$$\delta_2 \ll \delta_1$$

Os orbitais que não têm a componente z, $d(xy)$ e $d(x^2 - y^2)$, se movimentam por igual, mantendo a distância Δ_0 .

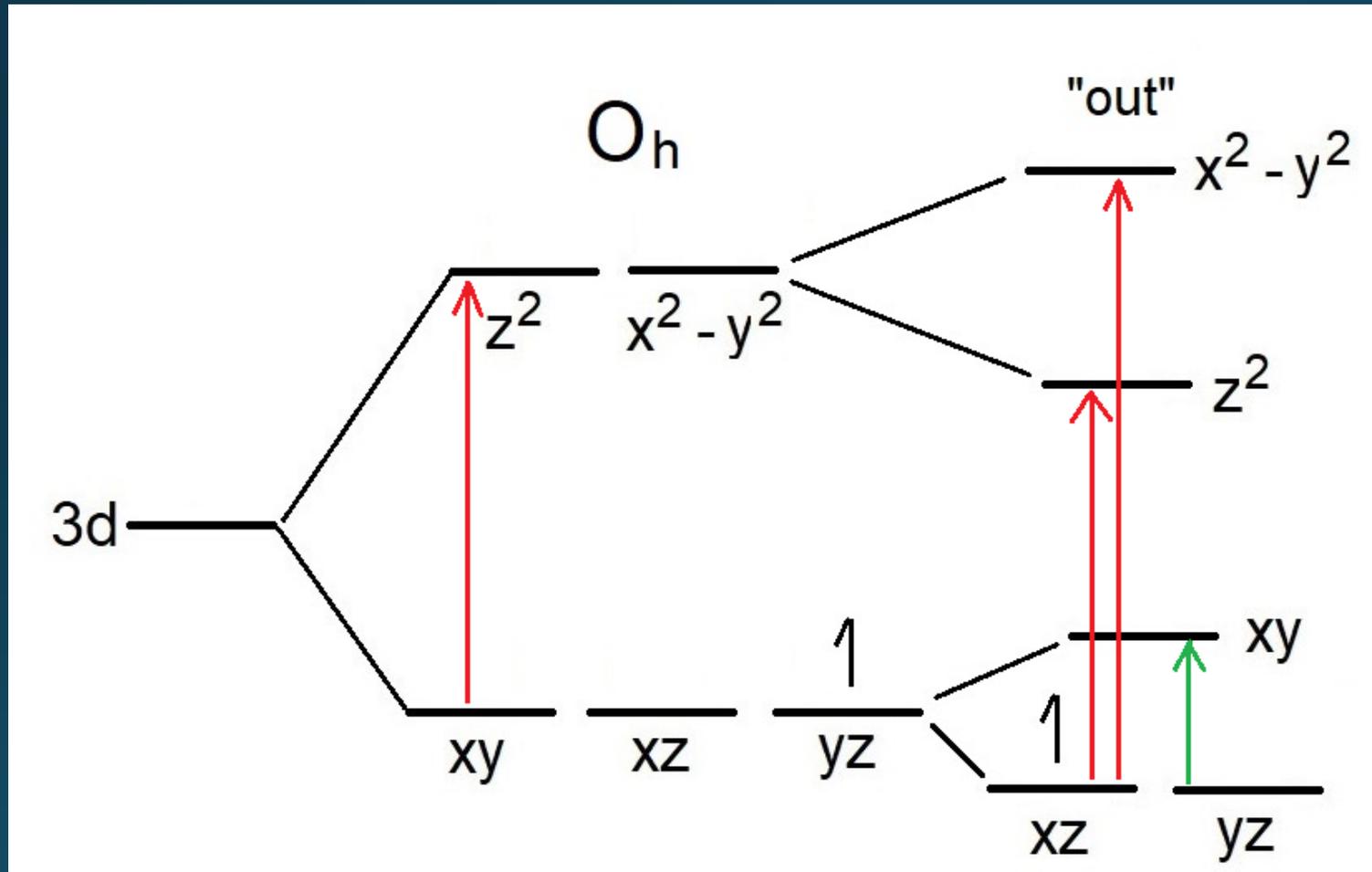
Evidências da distorção Jahn-Teller

Espectro ultravioleta-visível Ti^{3+} (d^1)



Efeito Jahn-Teller

Transições eletrônicas para um complexo d^1

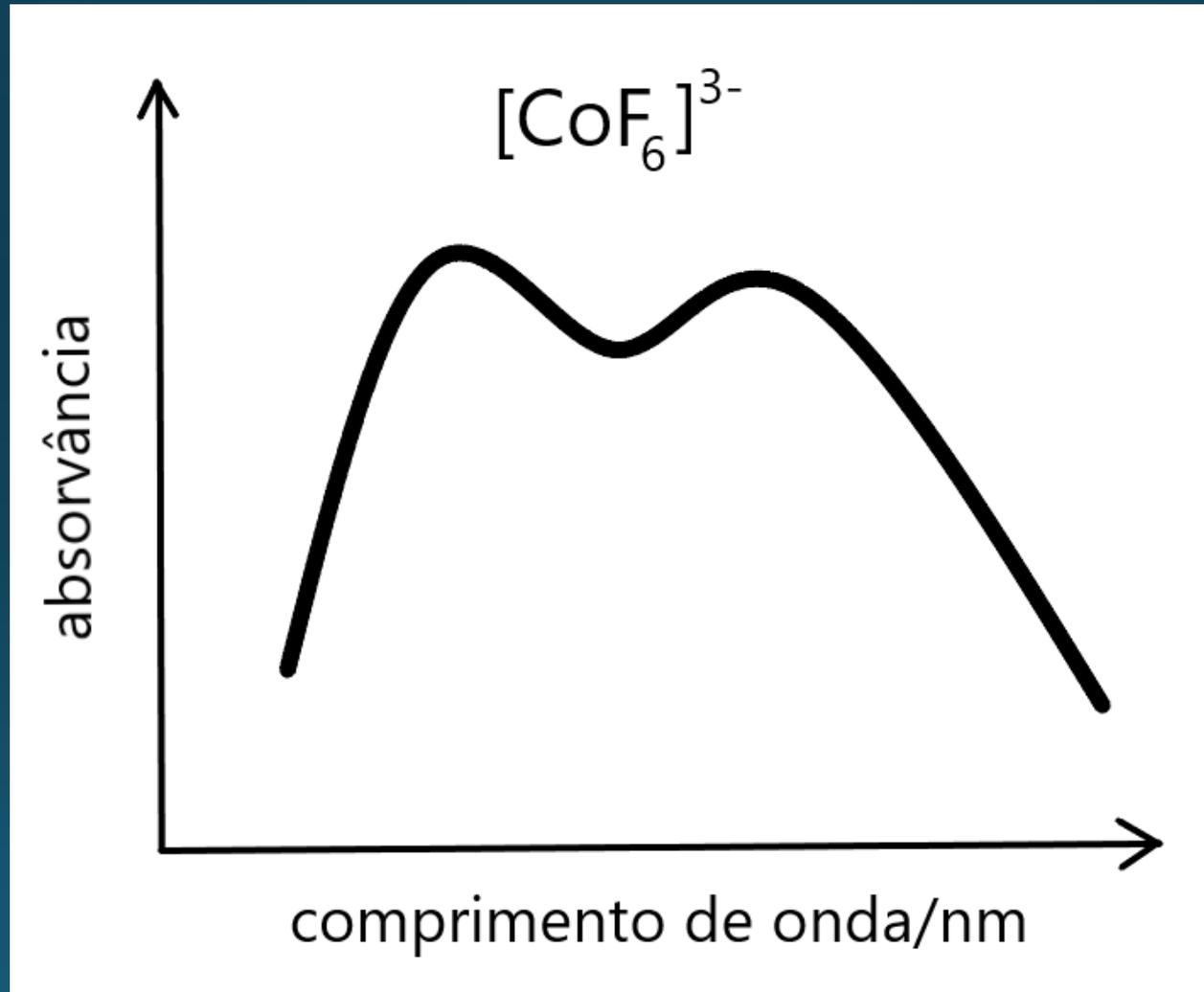


A deformação tetragonal "out", diminui a repulsão dos ligantes no eixo z , sobre os orbitais $d(z^2)$, $d(xz)$ e $d(yz)$.

A banda da transição eletrônica $(xz, yz) \rightarrow (xy)$, só seria vista no infravermelho.

Evidências da distorção Jahn-Teller

Espectro ultravioleta-visível Co^{3+} (d^6) – campo fraco



Evidências da distorção Jahn-Teller

Espectro ultravioleta-visível Co^{3+} (d^6) – campo fraco



Ver

Espectros UV-vis para aulas.pptx

Cotton, F. A.; Meyers, J. *Amer. Chem. Soc.* 82:5023-6 (1960).

Evidências da distorção Jahn-Teller

Espectro ultravioleta-visível Fe^{2+} (d^6) – campo fraco



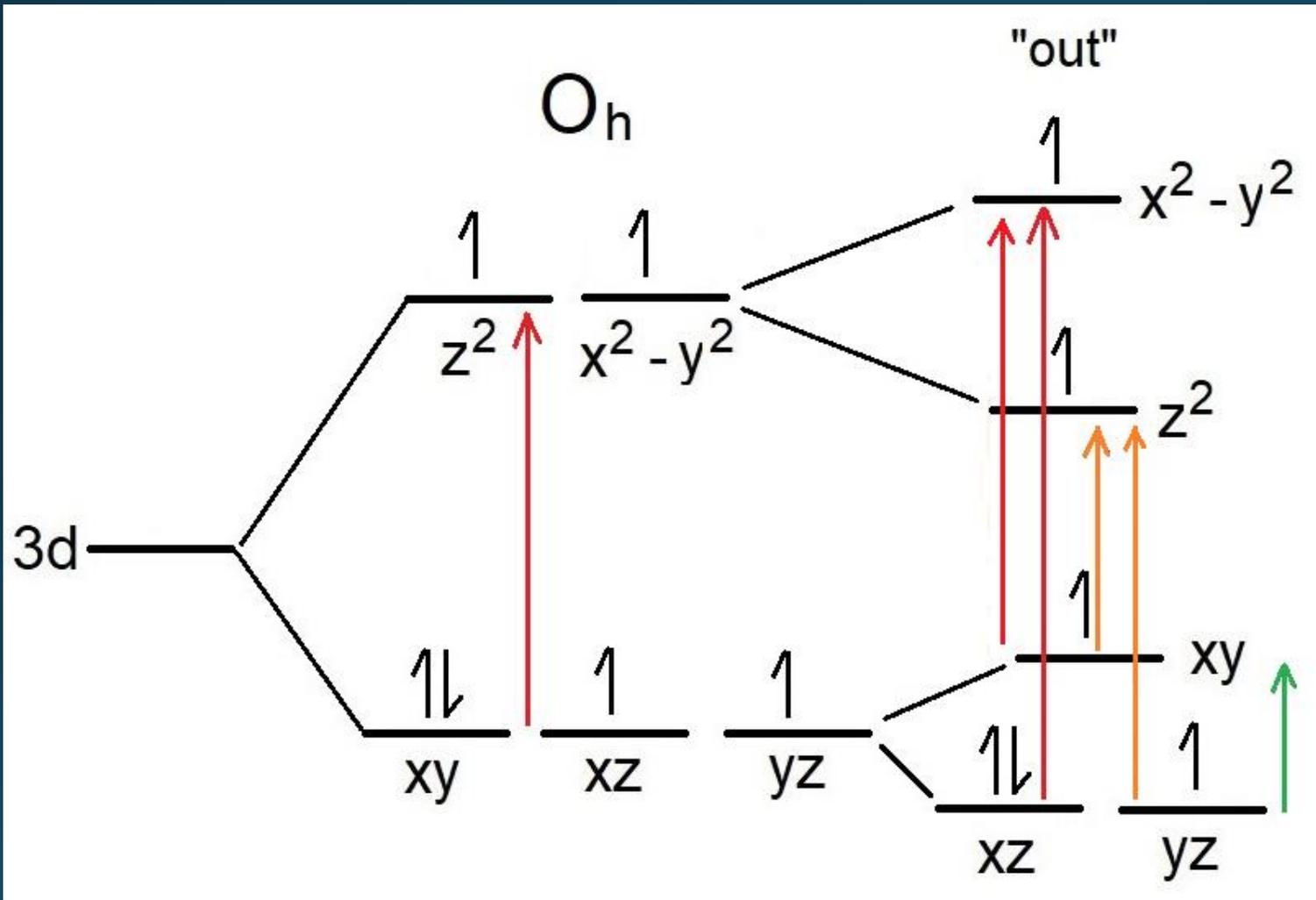
Ver
Espectros UV-vis para aulas.pptx



Cotton, F. A.; Meyers, J. *Amer. Chem. Soc.* 82:5023-6 (1960).

Efeito Jahn-Teller

Transições eletrônicas para um complexo d^6 – campo fraco



As transições eletrônicas partindo dos orbitais (xz,yz) e (xy) para um mesmo orbital $d(z^2)$, são vistas como uma única banda porque δ_2 é muito pequeno.

Da mesma forma, as transições eletrônicas partindo dos orbitais (xz,yz) e (xy) para o $d(x^2-y^2)$, são vistas como uma única banda porque δ_2 é muito pequeno.

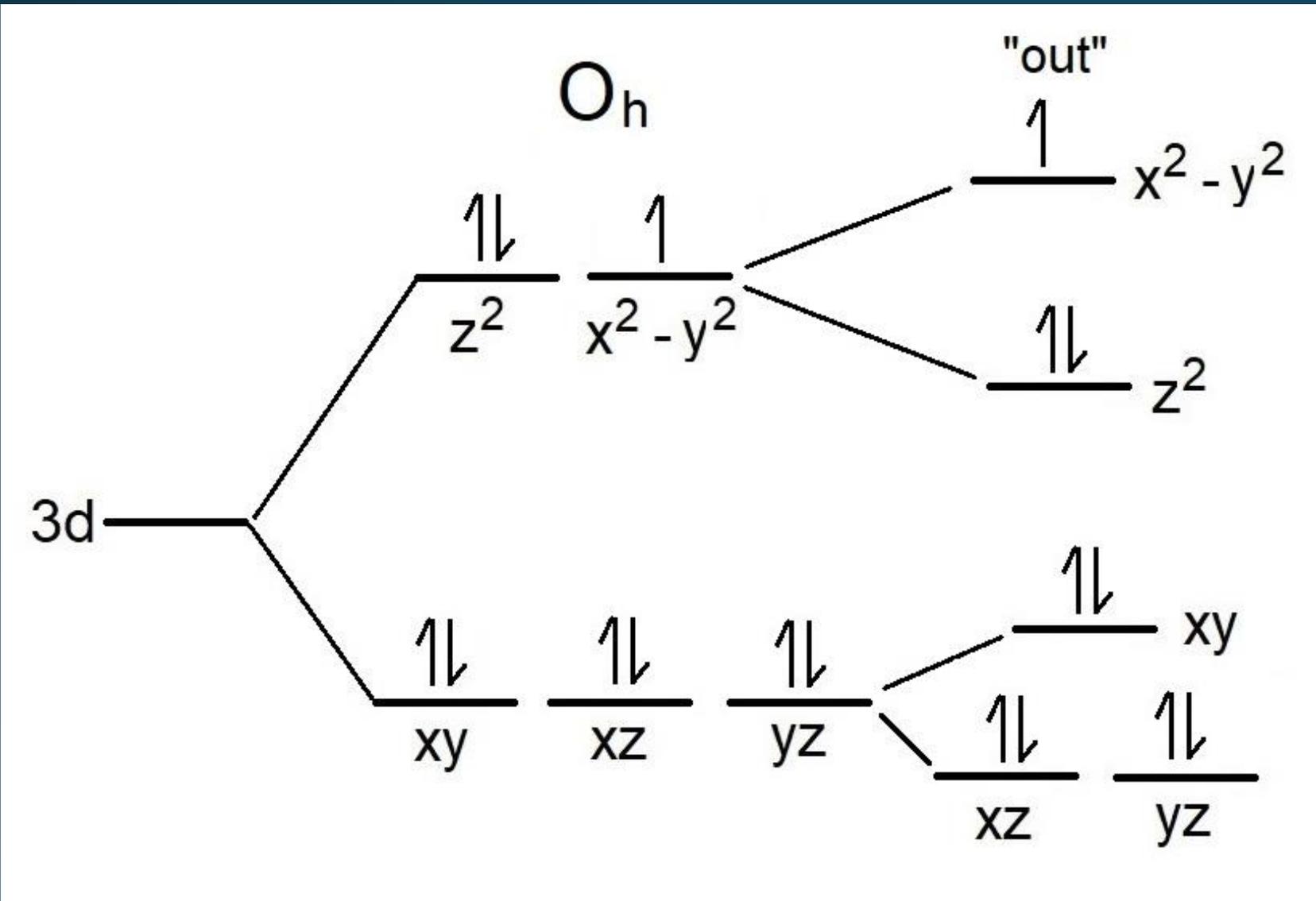
A banda da transição eletrônica $(xz,yz) \rightarrow (xy)$, só seria vista no infravermelho.

Evidências da distorção Jahn-Teller

Distâncias de ligação (pm) em sólidos – campo fraco

	distâncias curtas	distâncias longas	d ⁿ	distorção
CuF ₂	4 × 193	2 × 227	9	tetragonal (out)
Na ₂ CuF ₄	4 × 191	2 × 237	9	tetragonal (out)
K ₂ CuF ₄	4 × 192	2 × 222	9	tetragonal (out)
NaCuF ₃	2 × 188; 2 × 197	2 × 226	9	rômbica
KCuF ₃	2 × 189; 2 × 196	2 × 225	9	rômbica
CuCl ₂	4 × 230	2 × 295	9	tetragonal (out)
CrF ₂	4 × 200	2 × 243	4	tetragonal (out)
KCrF ₃	2 × 200	4 × 214	4	tetragonal (in)
MnF ₃	2 × 179; 2 × 191	2 × 209	4	rômbica

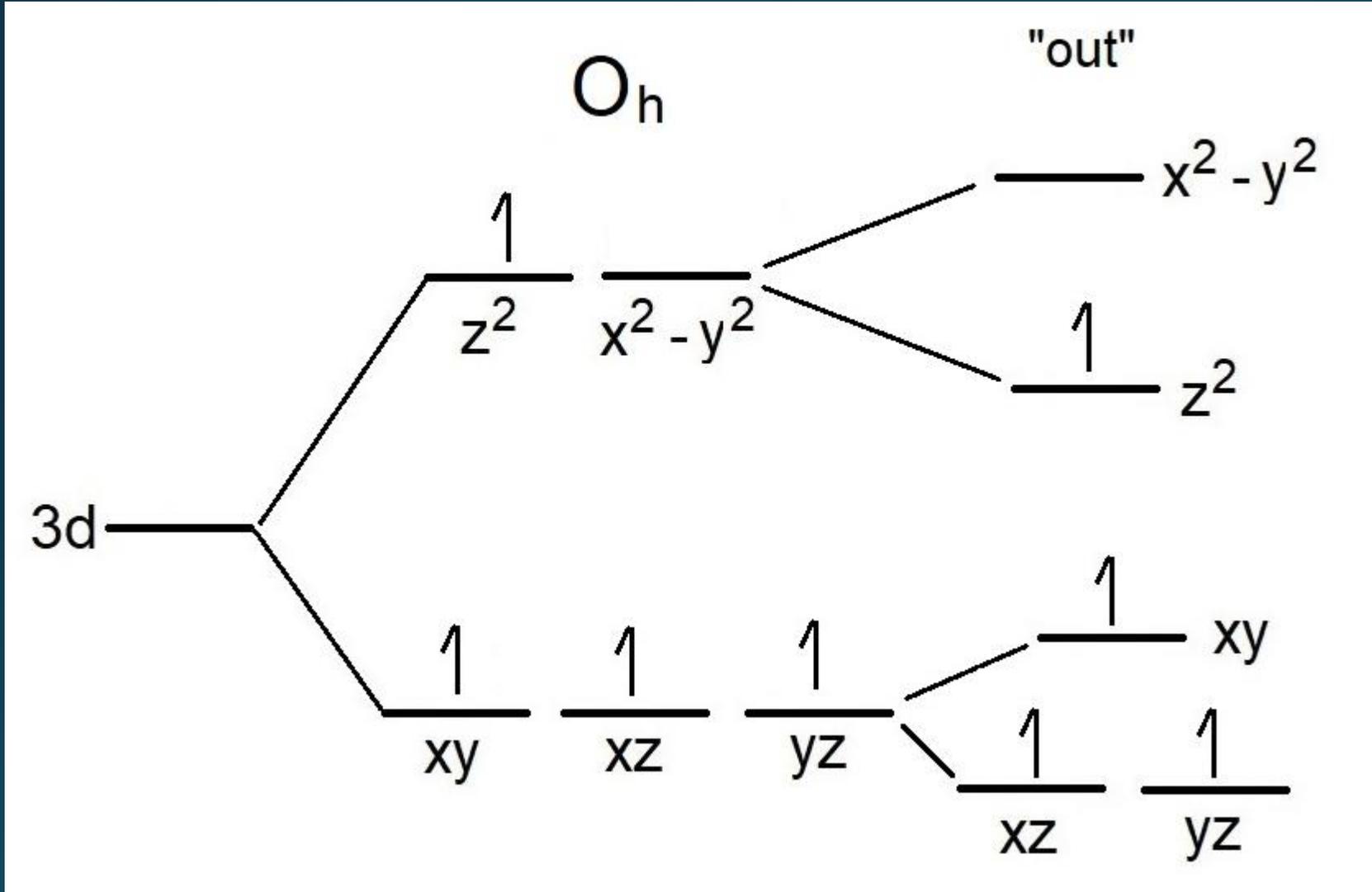
Efeito Jahn-Teller



d^9

Como $\delta_1 \gg \delta_2$, o caso d^9 é um dos mais favoráveis à deformação Jahn-Teller.

Efeito Jahn-Teller



d^4

Como $\delta_1 \gg \delta_2$, o caso d^4 (campo fraco) é também muito favorável à deformação Jahn-Teller.

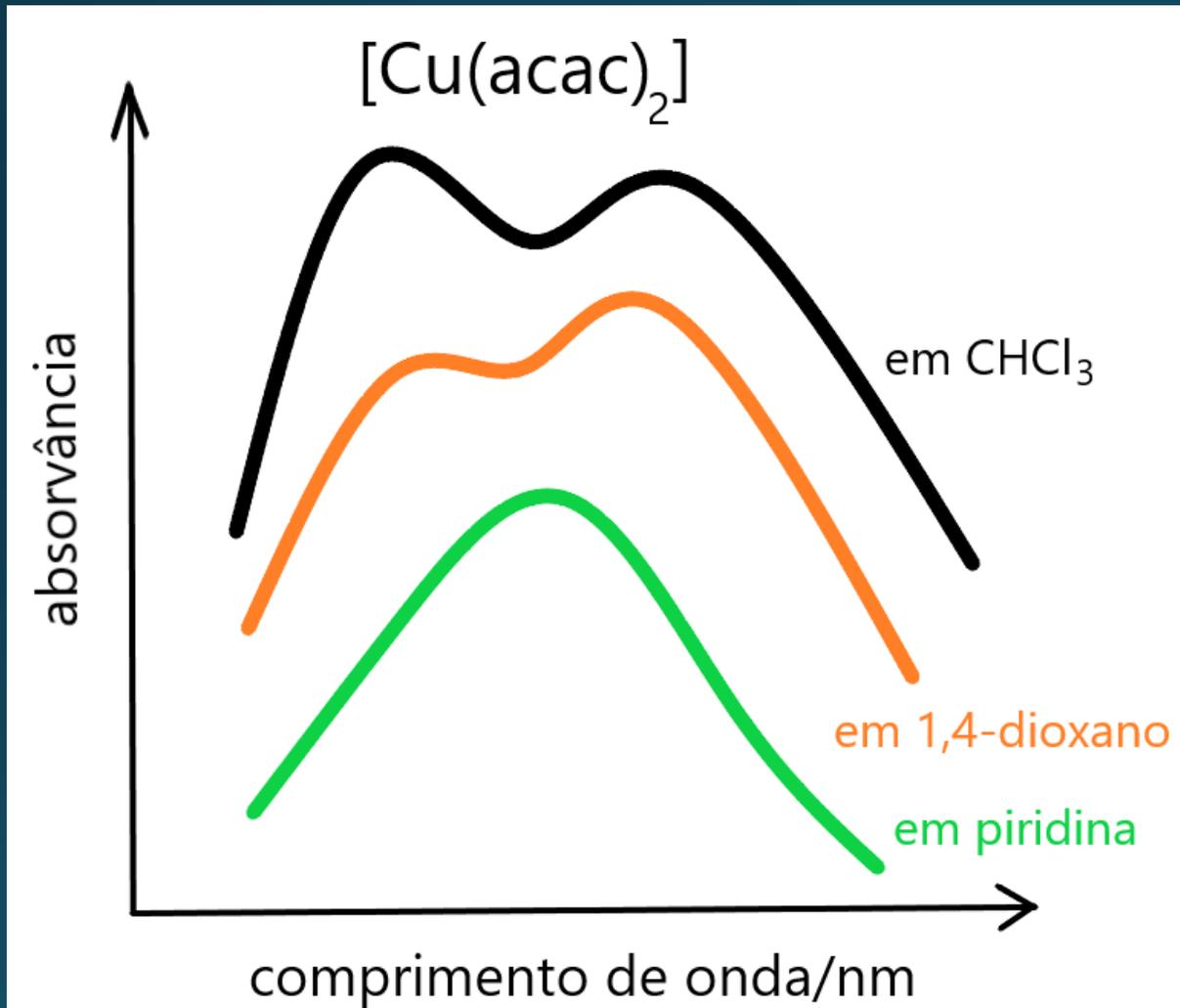
Efeito Jahn-Teller

Os dados de raios X de complexos d_4 e d_9 evidenciam o que se chama de **Efeito Jahn-Teller estático**.

Chama-se de **Efeito Jahn-Teller dinâmico** a rápida conversão entre as distorções “in” e “out”, que pode ocorrer em temperatura ambiente, uma vez que a barreira energética envolvida é pequena.

Evidências da distorção Jahn-Teller

Espectros de $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{acac})_2]$, d^9 , em diferentes solventes

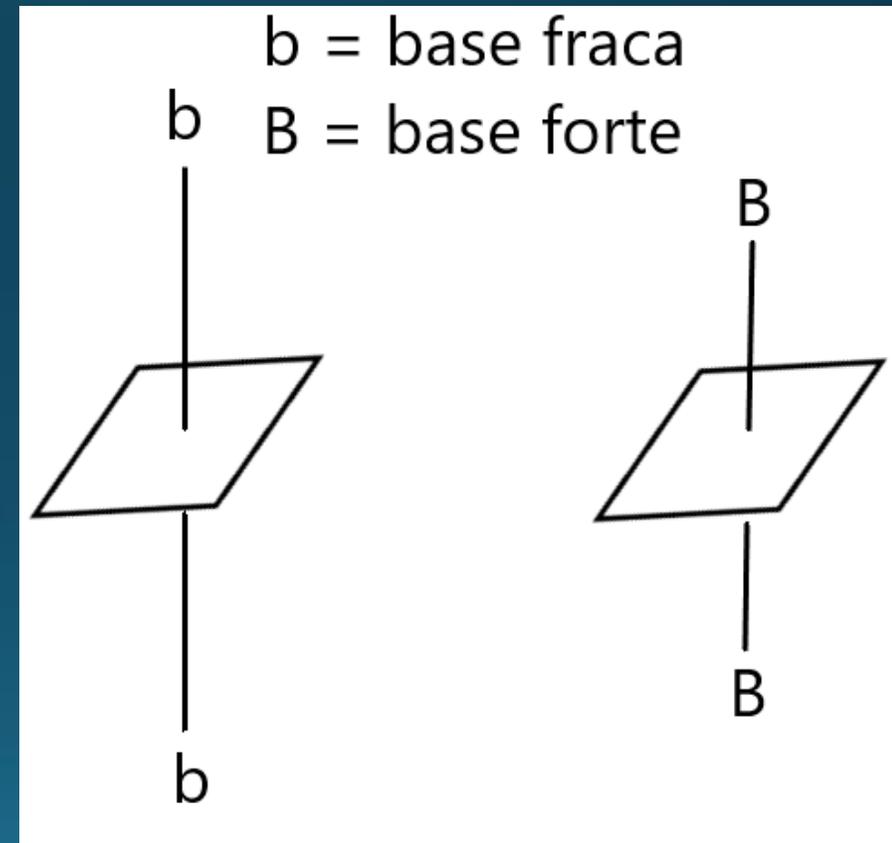
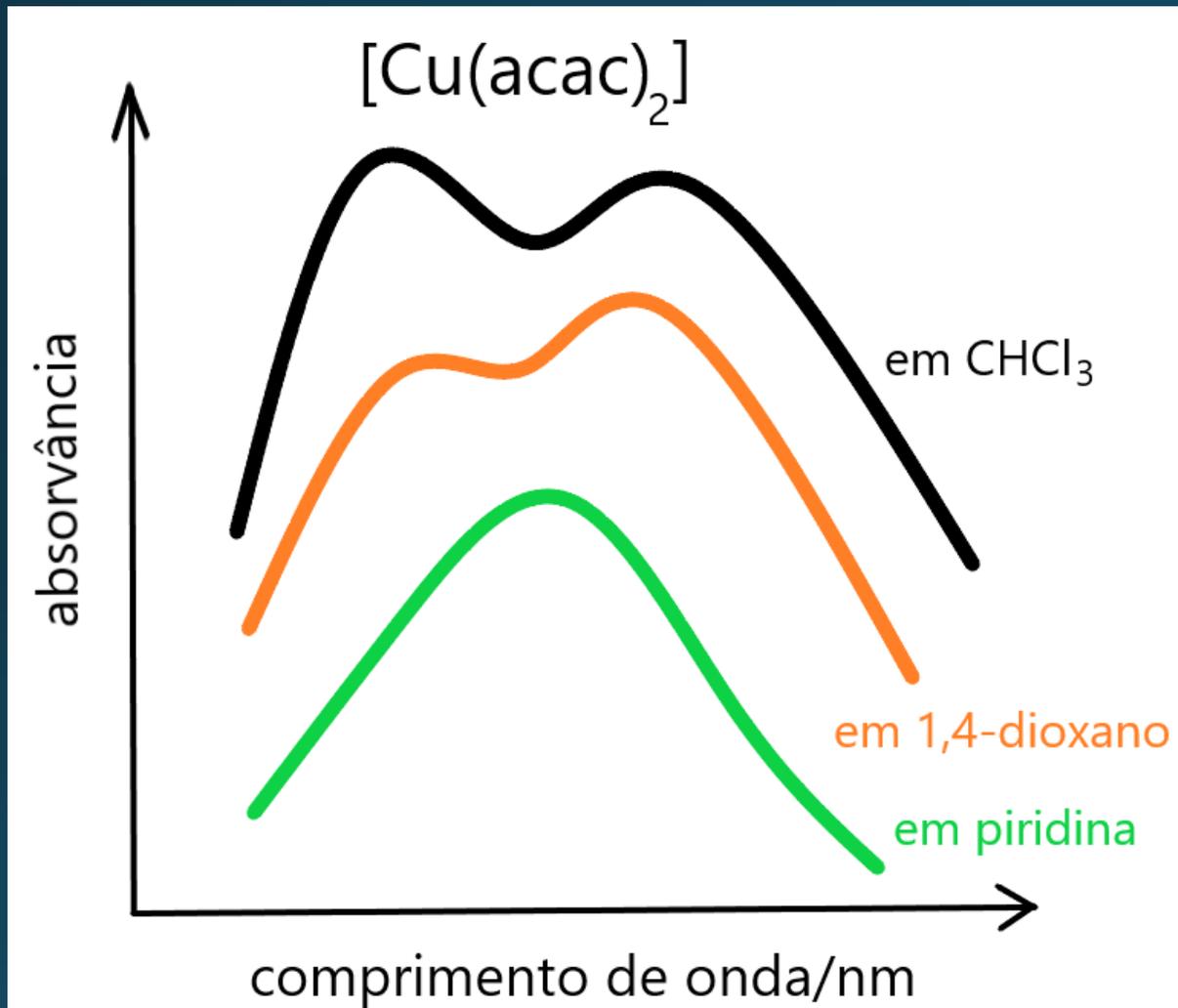


Basicidade:

piridina > 1,4-dioxano > CHCl_3

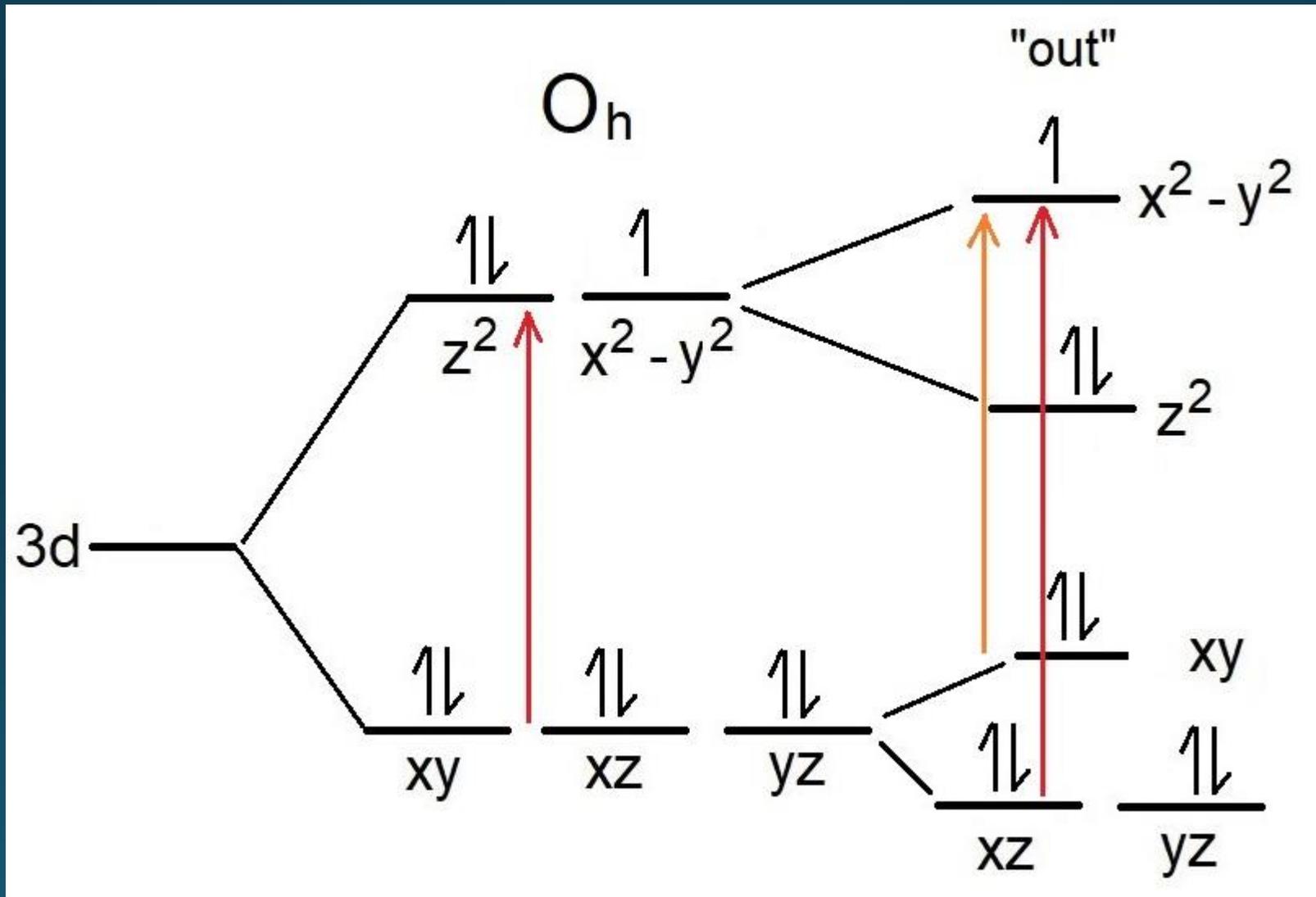
Evidências da distorção Jahn-Teller

Espectros de $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{acac})_2]$, d^9 , em diferentes solventes

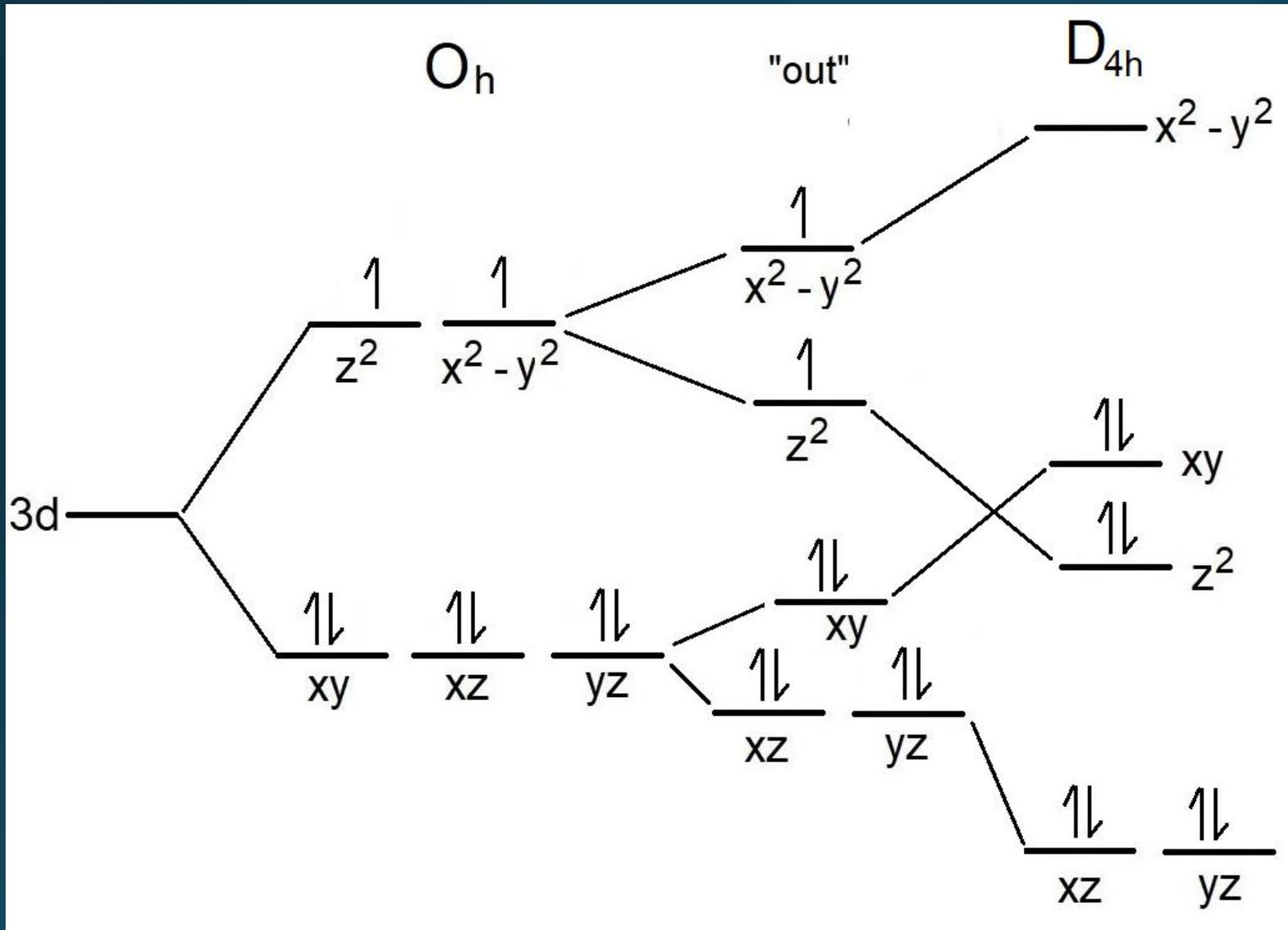


Evidências da distorção Jahn-Teller

Espectros de $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{acac})_2]$, d^9 , em diferentes solventes



Geometria quadrática plana



O caso d^8 , campo forte, é o mais favorável à geometria quadrática plana, pois o orbital $d(x^2 - y^2)$, de alta energia, fica vazio, e os outros orbitais de baixa energia ficam ocupados, produzindo uma alta EECC.

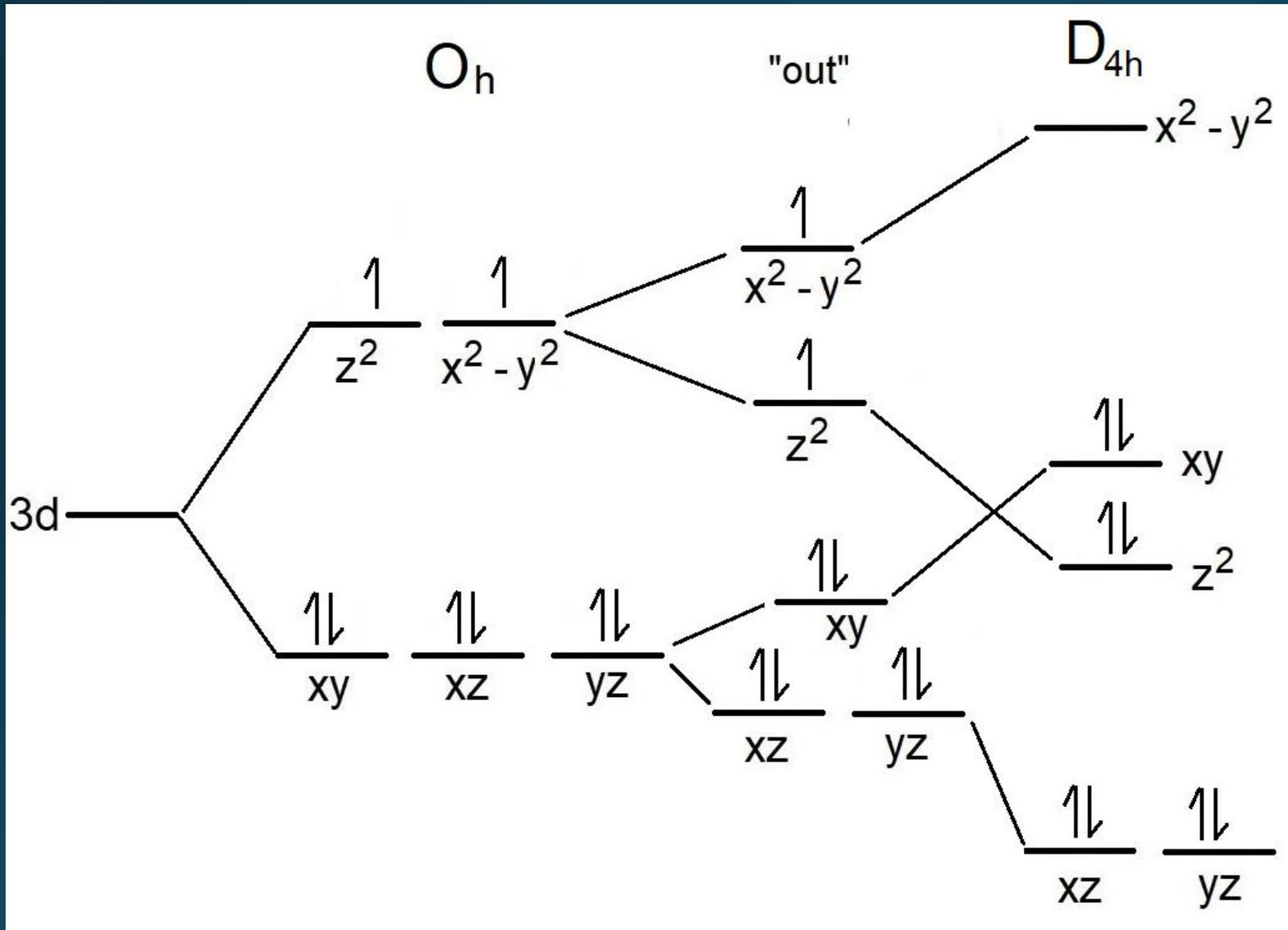
Geometria quadrática plana

O caso d^8 , campo forte, é o mais favorável à geometria quadrática plana, pois o orbital $d(x^2-y^2)$, de alta energia, fica vazio, e os outros orbitais de baixa energia ficam ocupados, produzindo uma alta EECC.

Exemplos (todos d^8 , campo forte):



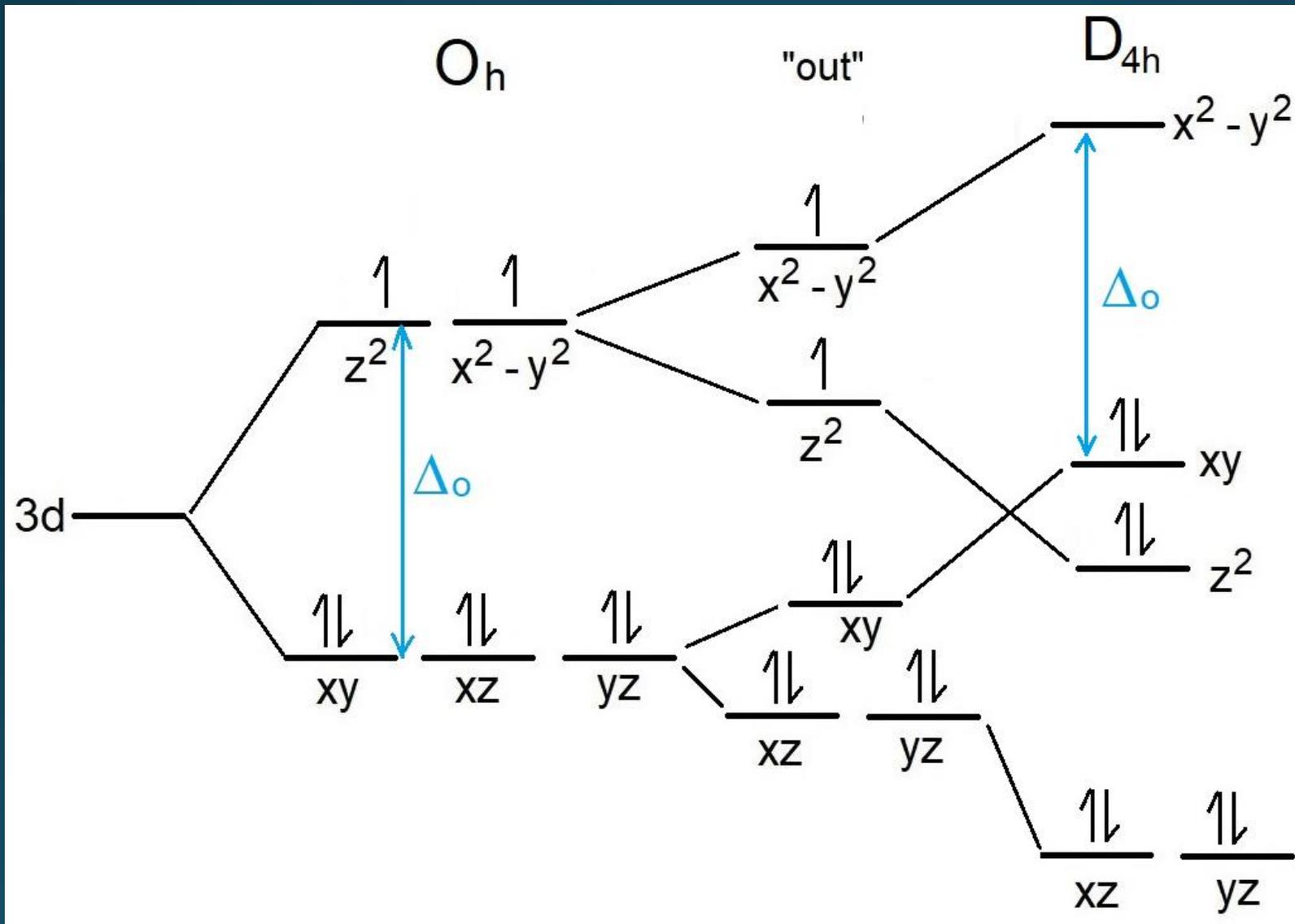
Geometria quadrática plana



Este diagrama explica porque os complexos de Au^{2+} (d^9) são instáveis, formando complexos de Au^{3+} (d^8).

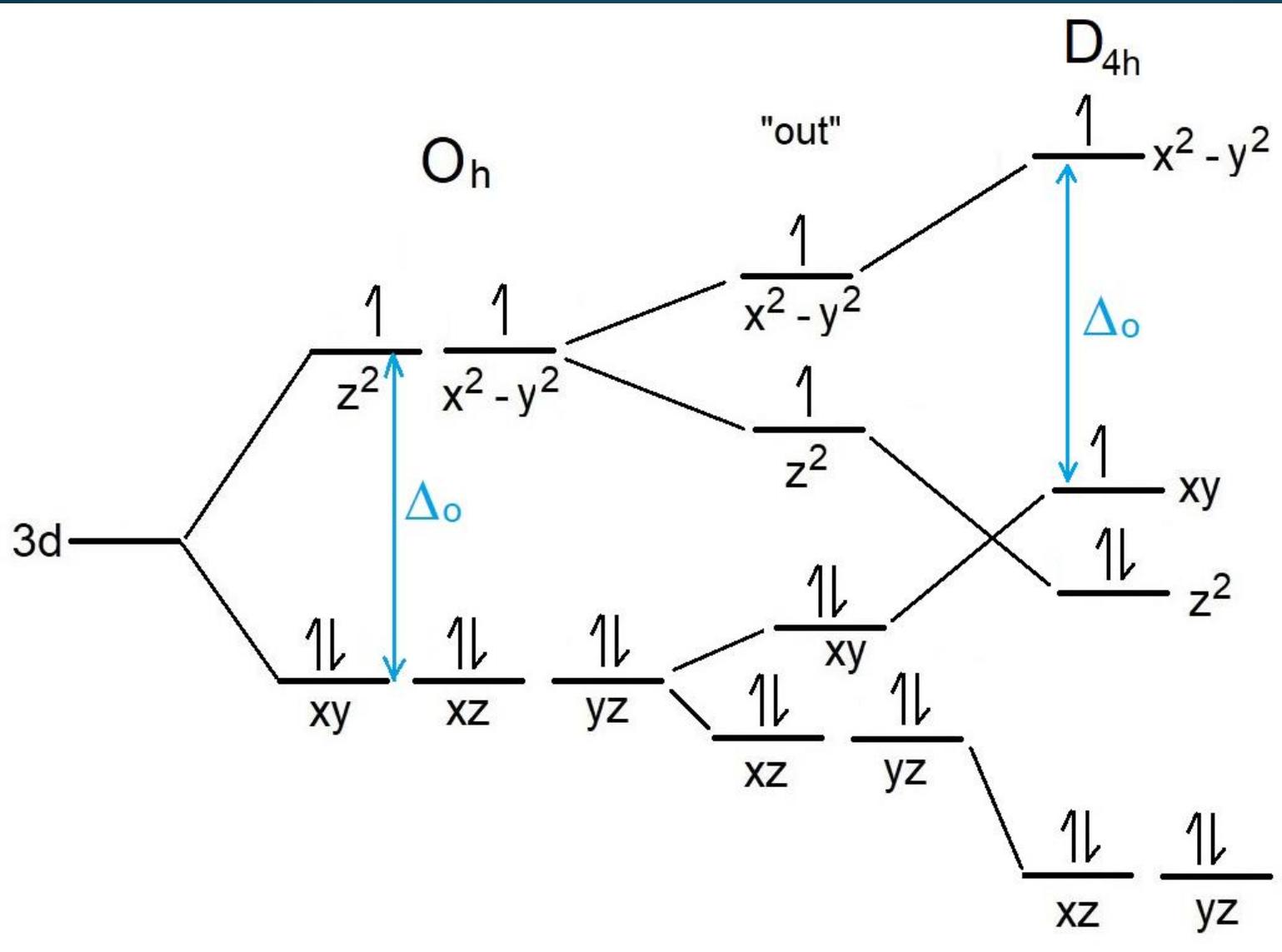
Explica também porque o Cu^{2+} (d^9) não forma complexos quadráticos planos, e sim tetraédricos.

Geometria quadrática plana



d^8 campo forte
caso mais
favorável para
esta
geometria

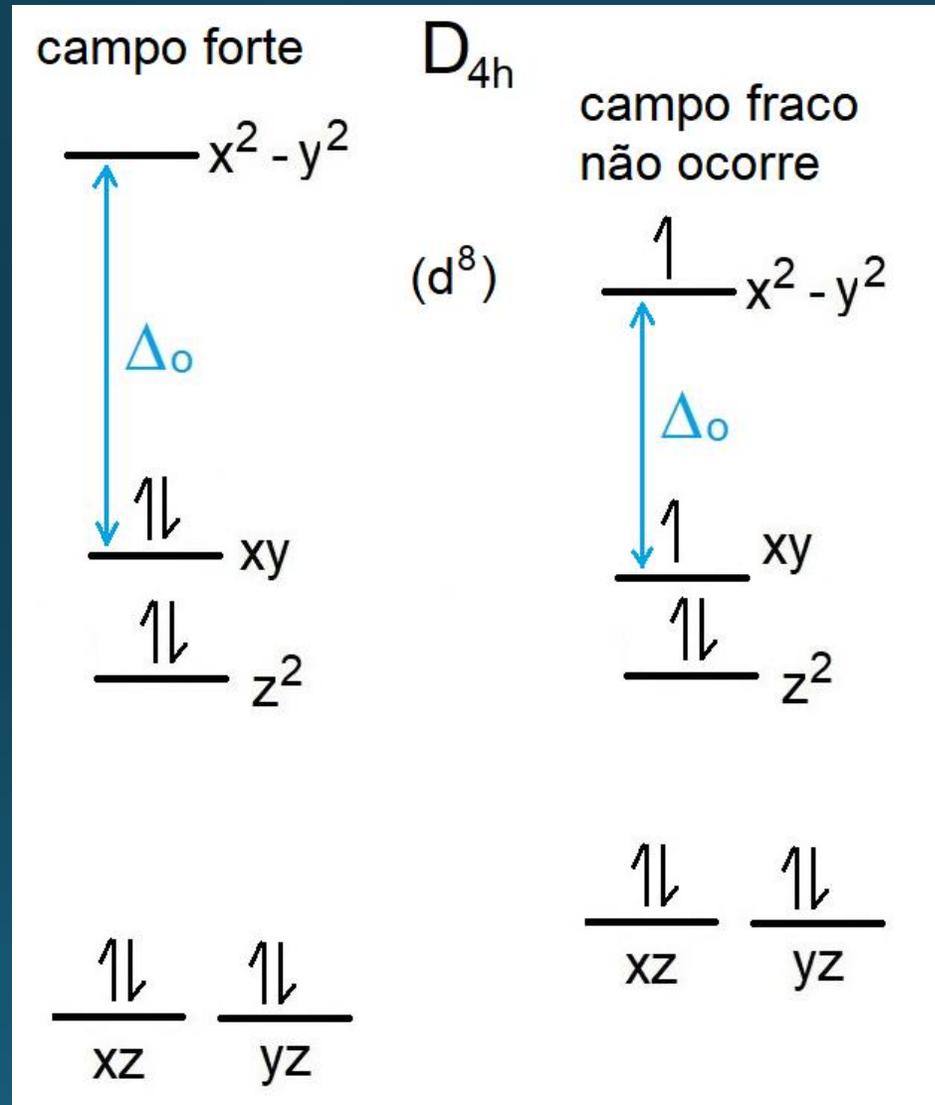
Geometria quadrática plana



d^8 campo fraco

Este caso não ocorre porque o elétron no orbital $d(x^2 - y^2)$ torna esse arranjo energeticamente desfavorável.

Geometria quadrática plana



d^8 campo fraco não ocorre porque o elétron no orbital $d(x^2 - y^2)$ torna esse arranjo energeticamente desfavorável.